

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報 (A)

昭63-501155

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> ⑭ 特許庁 ⑮ 庁内整理番号 ⑯ 審査請求 米請求  
 C 10 M 133/56 2115-4H 予備審査請求 未請求 部門(区分) 3(3)  
 C 07 D 207/408 7242-4C  
 207/412 7242-4C  
 C 18 L 1/22 E-6633-4H  
 C 10 M 133/18 米  
 ⑰ 公表 昭和63年(1988)4月28日  
 (全 19 頁)

⑱ 発明の名称 組成物、コンцентレート、潤滑剤組成物、燃料組成物、および内燃機関の燃料消費量を低減する方法

⑲ 特 願 昭61-505714  
 ⑳ 出 願 昭61(1986)10月17日

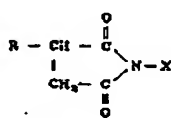
㉑ 優先権主張 昭62(1987)6月19日  
 ㉒ 国際出願 PCT/US86/02207  
 ㉓ 国際公開番号 WO87/02663  
 ㉔ 国際公開日 昭62(1987)5月7日

㉕ 優先権主張 ⑳ 1985年10月25日 ⑳ 米国(U S) ㉖ 791260  
 ㉗ 発 明 者 ウォルシュ、リード エイチ 米国 44060 オハイオ州 メンター スプリングバレイ ドライ  
 ㉘ 出 願 人 ザ ルーブリゾル コーポレイ 米国 44092 オハイオ州 ウィツクリフレーランド ブールヴァ  
 ション ード 29400  
 ㉙ 代 理 人 弁理士 若 林 忠  
 ㉚ 指 定 国 A T (広域特許), A U, B E (広域特許), B R, C H (広域特許), D E (広域特許), D K, F I, F R (広域特  
 許), G B (広域特許), I T (広域特許), J P, L U (広域特許), N L (広域特許), N O, S E (広域特許)

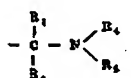
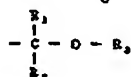
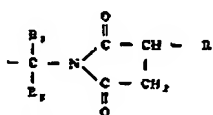
最終頁に続く

## 請求の範囲

1. 式



(式中、XはM。

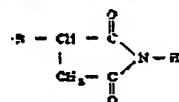


から選ばれたものであり、Rは、約8〜約35個の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。さらにR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立して、水素または8個以下の炭素原子を含むアルキル基であり、R<sub>3</sub>は約2個以下の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基であり、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は各々独立して、水素または約20個以下の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基

であり；Mは金属カチオンである。）

で示される1種以上の置換ステレンイドからなる組成物。

2. Rが、アセチレン不飽和を含まず、約10〜約30個の炭素原子を含む、そのうちの8個以上の炭素原子が直鎖配置にある、脂肪族炭化水素基であり、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の少くとも一つが水素である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. R<sub>1</sub>が約14個以下の炭素原子を含む脂肪族炭化水素基である、特許請求の範囲第2項記載の組成物。
4. R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が各々独立して、約18個以下の炭素原子を含む脂肪族炭化水素基である、特許請求の範囲第3項記載の組成物。
5. XがMである置換ステレンイド誘導体が、式



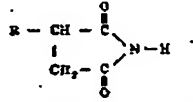
(式中、Rは、アセチレン系不飽和を含まず、約8〜約30個の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。)

で示される1種以上の置換ステレンイドを1種以上の反応性金属、反応性金属錯体またはこれらの混合物と反応させることによって製造されたものであ

## 特許第63-501155 (2)

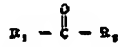
- る、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
6. 反応後金属錯体が塩基的反応する金属錯体である、特許請求の範囲第5項記載の組成物。
7. 置換コハク酸誘導体が、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムおよび亜鉛からなる群から選択された金属から誘導された金属塩である、特許請求の範囲第4項記載の組成物。
8. Xが(i)である置換スクシニド誘導体が、酸量量の塩基の存在下に、

(A) 式



(式中、Rは約8〜約35個の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。)  
で示される、1個以上の置換スクシニドを

(B) 式



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、各々独立して、水素または8個以下の炭素原子を含むアルキルラジカルである。)

ある。)

で示される、1個以上のカルボニル化合物；および

(C) 式



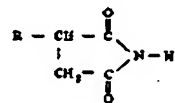
(式中、R<sub>3</sub>は約25個以下の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。)

で示される、1個以上のアルコールを、

反応させることにより製造されたものである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

12. R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の少くとも一方が水素であり、R<sub>3</sub>は、約14個以下の炭素原子を含むアルキルラジカルである、特許請求の範囲第11項記載の組成物。
13. R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が水素であり、反応系からカルボニル化合物のモル当り約1モルの水を除去し、さらに反応物のモル比A:B:Cを1:1〜1.5:1にする、特許請求の範囲第12項記載の組成物。
14. Xが(ii)である置換コハク酸誘導体が、酸量量の塩基の存在下に、

(A) 式

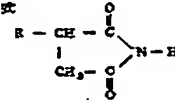


(式中、Rは約8〜約35個の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。)

で示される、1個以上のカルボニル化合物と、反応させることにより製造されたものである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9. R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の少くとも一方が水素であり、特許請求の範囲第8項記載の組成物。
10. R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が水素であり、カルボニル化合物のモル当り約1モルの水を反応系から除去し、しかも、スクシニドの2モル当り約1モル以上のカルボニル化合物が存在するようにする、特許請求の範囲第9項記載の組成物。
11. Xが(ii)である置換スクシニド誘導体が、酸量量の塩基の存在下に、

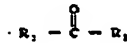
(A) 式



(式中、Rは、約8〜約35個の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。)

で示される1個以上の置換スクシニド；

(B) 式

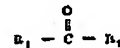


(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立して、水素または8個以下の炭素原子を含むアルキルラジカルで

炭化水素-ベースの基である。)

で示される、1個以上の置換スクシニド；

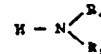
(C) 式



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、各々独立して水素または8個以下の炭素原子を含むアルキルラジカルである。)

で示される、1個以上のカルボニル化合物；および

(D) 式



(式中、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、各々独立して、水素または約85個以下の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。)

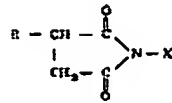
で示される、1個以上のアミンを

反応させることにより製造されたものである、特許請求の範囲第13項記載の組成物。

15. R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の少くとも一方が水素であり、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>が各々独立して約10個以下の炭素原子を含むアルキルラジカルである、特許請求の範囲第14項記載の組成物。
16. R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が水素であり、カルボニル化合物のモル当り約1モルの水を反応系から除去し、反応物の比A:B:Cを1:1〜1.5:1にする、特許請求の範囲第15項記載の組成物。

次の範囲第 1 項記載の組成物。

17. 式



(式中Xはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムおよび亜鉛からなる群から選択された金属カチオンであり、Rは、アセチレン系不飽和基のない、約10〜約30個の炭素原子を含み、しかもその中の8個以上の炭素原子が環状配位にある、脂肪族炭化水素である。)

で示される、1種以上のスルホニイド誘導体からなる組成物。

18. 該金属カチオンがカルシウムである、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

19. 実質的に不活性で、室温で液体の有機希釈剤と約10〜約90重量部の特許請求の範囲第 1 項記載の組成物からなる添加剤コンセンレート。

20. 当該分量の潤滑油と、当該分量の一種以上の特許請求の範囲第 1 項記載の組成物からなる潤滑組成物。

21. 当該分量の潤滑油で液体の燃料と、当該分量の1種以上の特許請求の範囲第 1 項記載の組成物からなる燃料組成物。

#### 明 細 書

組成物、コンセンレート、潤滑剤組成物、燃料組成物、および内燃機関の燃料消費量を低減する方法、発明の背景

本発明は、潤滑剤および燃料添加剤として有用な組成物および内燃機関の動作を改良する方法に関するものであり、特に内燃機関において消費される燃料の量を低減させることによる上記改良方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、内燃機関における燃料消費量を低減させるために使用される潤滑組成物およびこのような目的を達成するためにこのような潤滑組成物を使用する方法に関する。本発明は、またこれらの組成物を製造する方法にも関する。さらに本発明は、このような組成物からなるコンセンレートおよび燃料組成物に関する。

自動車エンジンのような内燃機関における燃料消費量を低減させるための努力は、石油不足、石油製品の価格の上昇、石油のような天然資源の供給の必要性から、近年さかんである。天然資源の保全のためさらには内燃機関使用済の経済性のためには燃料消費を最小限にすることが望ましいことは明らかである。

燃料消費問題を解決するために現在されている方法の多くは根本的な方法で例えば、エンジンを低可燃物燃焼用に調節するとか、単により小型化した単に小型

#### 特許第63-501155(8)

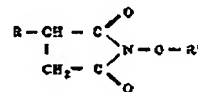
22. 作動の閥、エンジンに1種以上の特許請求の範囲第 1 項記載の潤滑組成物で潤滑することからなる内燃機関内における燃料消費量を低減させる方法。

化したエンジンを取付けるとかの方法が使われている。他の試みとしては、エンジンの全体的な単価を低くす潤滑剤を開発し、それによつてエネルギー消費量を低下させる方法がある。何種かの合成潤滑剤が開発され燃料消費量を低減させるため、自動車エンジンに使用すべく配合されている。試みの多くは、潤滑油およびグリースの摩擦特性を低減するために、軟質性潤滑油およびグリース中に使用する添加剤の開発に向けられている。

以下の刊行物はこの技術分野の事例を示すものである。

米国特許第 2,984,403 号には、潤滑油用の腐防止、摩擦低減および摩散潤滑剤添加剤としての、 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{12}$ ジカルゴン酸のN-ヒドロキシヒドロカルビル-炭酸塩イミド、例えばヒドロカルビル-炭酸ステチンおよびグルタル酸ヒドロキシイミドが記載されている。

米国特許第 4,104,183 号には、潤滑剤粘度のヒドロカルビル系、内燃機関内に硬質付着物の形成を促進することに特等のある金属含有添加剤および式



特開昭63-501155(4)

(式中、Rは約1〜50個の炭素原子を持つ脂肪族炭化水素ラジカルであり、R'は3〜20個の炭素原子を持つ炭化水素ラジカルである。)

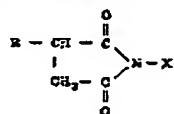
で示される炭化水素置換スチレンドからなる潤滑剤組成物と、内燃機関を潤滑する方法が記載されている。

本発明の第4,025,827号にはN-ヒドロキシメチルC<sub>12-20</sub>脂肪族ヒドロカルビルスチレンドの製造方法及び含有している燃料有効成分が記載されている。この特許中には、これらの置換剤は液体炭化水素エンジン燃料中に使用することができることも記載されている。

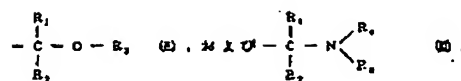
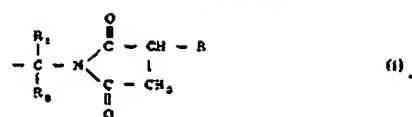
ヨーロッパ特許出願第2,403,7号には潤滑油中に溶解したC<sub>12-20</sub>脂肪族ヒドロカルビルスチレンドまたはスチレンドを添加すると燃費低減効果があることが記載されている。

#### 発明の要約

本発明は、広義には式



(式中Xは、H



からなる群から選択されたものであり、Rは約8〜33個の炭素原子を含有する炭化水素ベースの基である。

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、各々独立して、水素または8個以下の炭素原子を持つアルキル基であり；R<sub>3</sub>は2〜8個以下の炭素原子を持つ炭化水素ベースの基であり；R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、各々独立して、水素または15個以下の炭素原子を持つ炭化水素ベースの基であり；R<sub>3</sub>は金属カチオンである。)

で示される、1種以上の置換スチレンド誘導体からなる組成物；およびそのような組成物の潤滑油および燃料で燃料中の使用に関するものである。本発明の組成物を含有する潤滑油は、内燃機関によって消費される燃料量を低減させるのに有効である。本発明はまた内燃機関によって消費される燃料の量を低減する方法をも提供するものである。さらに、本発明の組成物を含有する潤滑油は、内燃機関内の付着物の有

効な酸化剤でもある。本発明は、以下に述べるような上記の置換スチレンド誘導体の製造法をも提供するものである。

本発明の詳細な説明

本発明の置換スチレンド誘導体において、Rは通常3〜30個の炭素原子を含有している炭化水素ベースの基である。

本発明において使用される「炭化水素ベースの基」とは、分子の端分に直接結合した一つの炭素原子を持ち、本発明の範囲において、主に炭化水素特性を持つラジカルを意味する。このような基には下記のものが含まれる。

(1)炭化水素基；即ち、脂肪族（例えば、アルキルまたはアルケニル）、脂環族（例えば、シクロアルキルまたはシクロアルケニル）、芳香族、脂肪族-および脂環族-置換芳香族、芳香族-置換脂肪族および脂環族ラジカル等、さらには、環が分子の他の部分を通じて完結している環状ラジカル（即ち、上記の基のいずれかの3個の置換基が連結して脂環族ラジカルを形成している。）である。このような基は本発明の技術分野で公知である。

(2)置換炭化水素基；即ち本発明の範囲においてラジカル基の生じる炭化水素特性を失わずに炭化水素置換基を含有しているラジカルである。本発明の技術

分野の技術者であれば、このような置換基として適当なものは容易に予想できる。具体例としては、ハロ、アルコキシ、ヒドロキシ、アルキルテオ、カルガアルコキシ、ニトロおよびカルボキシルがある。

(3)ヘテロ基；即ち、本発明の範囲において、主に炭化水素特性を持つものであるが、他は炭素原子からなる連鎖中または環中に炭素原子以外の原子を含有しているラジカルである。適当なヘテロ原子は、本発明の技術分野の技術者には自明であり、例えば、窒素、酸素および硫黄が含まれる。

通常、炭化水素ベースの基において、10個の炭素原子当たり、1個以下の置換基またはヘテロ原子、置ましくは1個以下のそれらが存在するようにするのが好ましい。

本発明において、「アルキル炭化水素ベースの基」「脂肪族炭化水素ベースの基」「アリール炭化水素ベースの基」等とは、アルキル、脂肪族およびアリール等に関して、上記と同様の意味を持つ。

本発明の化合物中における炭化水素ベースの基は好ましくはアセチレン系不飽和基を持たないものである。

本発明の詳細な説明および特許請求の範囲において、アルキル、アルケニル、アルキレン等のような化学基を示す用語に関連して使用される「低級」という用語は、通常で7個以下（7を含む）の炭素原子を持つよ

## 特許明83-501155(5)

うな基に対して使用されるものとする。例えば「環状アルキル」の場合には、1個以下(1を含む)の炭素原子を含有している環状および分枝環アルキル全部が含まれる。

代表的な遷移金属は、約5〜約35個、好ましくは約10〜約30個、さらに好ましくは約15〜約25個の炭素原子を含有している、脂肪族炭化水素-ベースの基である。Rで示される基は直鎖配位のものであつても分枝配位のものであつてもよい。しかしながら、好ましくは8個以上の炭素原子が直鎖配位にあるものがよく、さらに好ましくは大部分が直鎖配位のものでよい。さらに、Rで示される基は好ましくはアルキルまたはアルケニルがよい。

「実質的に直鎖の基」という用語はその基が約1個以上のメチル基を持たない基であることを意味する。

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は通常各々独立して水素、または8個以下の炭素原子を含む、好ましくは約3個以下の炭素原子を含むアルキル基である。一般には、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の1個以上は水素であり、好ましくはR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の両方が水素である。

R<sub>3</sub>は通常、約3〜4個以下の炭素原子を持つ炭化水素-ベースの基である。R<sub>3</sub>は一般的には4〜約25個の、好ましくは8〜約25個の炭素原子を含有している炭化水素-ベースの基である。R<sub>3</sub>の基は、分枝鎖または

は直鎖配位のいずれであつてもよい。しかし、8個以上の炭素原子が直鎖配位のもので好ましく、さらに好ましくは実質的に直鎖配位のものでよい。さらに、R<sub>3</sub>は、好ましくはアルキルまたはアルケニルである。

R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は通常各々独立して、水素または約25個以下の炭素原子を持つ炭化水素-ベースの基である。R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、通常、両方とも炭化水素-ベースの基である。典型的にはR<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、各々独立して水素または約18個以下の炭素原子を持つ炭化水素-ベースの基である。R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は分枝鎖または直鎖配位のいずれであつてもよいが、好ましくは8個以上の炭素原子が直鎖配位にあるものがよく、さらに好ましくは、大部分が直鎖配位のものでよい。さらに、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は好ましくはアルキルまたはアルケニルである。さらにR<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、各々が配位原子と結合することによつて連結し、複素環を形成してもよい。

本発明におけるMは、金属カチオンである。金属は周期表(クリカル アブストラクト サービス パージョン)の第10、11、12または13族から選択されるものであるが、第IVa、IVb、Vb、Vb、Vb、Vb、Vb、Vb、Vbおよび14族からの金属でも使用できる。好ましくはMは、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムおよび既知からなる群から選択される。XがMである本発明の置換スチレンイド誘導

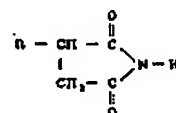
体は、金属錯体、金属塩またはこれらの混合物であり得る。生成した金属塩は、酸性塩、塩基性塩または中性塩のいずれであつてもよい。酸性塩は、金属の当量数を中和するのに必要とされる化学量論量を超えるスチレンイドの当量数のものである。中性塩は、金属およびスチレンイドが化学量論的当量数で存在するものである。塩基性塩および過塩基性塩(結合によつては超塩基性または過塩基性塩とも呼ばれる。)は金属が、置換スチレンイドから製造される塩の化学量論量の当量数と比較して化学量論量以上で存在するものである。

本発明の置換スチレンイド金属錯体には配位化合物も含まれる。そのような化合物は、置換スチレンイドと金属カチオンの錯体である。配位化合物は、本発明の技術分野の技術者には周知であつて、例えばF.A. CottonおよびG. Wilkinsonによる「Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text」124〜180頁(1997年発行)に詳細が記載されており、配位化合物およびそれらの製造法についての関係記載を本発明において参考文献として引用するものとする。

置換スチレンイド金属錯体としては好ましくは、スチレンイドの当量数当り約1当量の金属となるものがよい。本発明の目的のためには、スチレンイドの1当量はスチレンイドの1モルに相当する。また本発明の目的のためには、金属の1当量は金属イオンのイオ

ン個によつて除かれたその金属のモル数に相当する。ナトリウムは23の当量重量(23を1で除す。)を持ち、カルシウムは20の当量重量(40を2で除す。)を持つ。

XがMである、本発明の置換スチレンイド誘導体は、式



(式中、Rは上記の通りである。)

で示される1個以上のスチレンイドを、1個以上の反応性金属、反応性金属錯体またはそれらの混合物と反応させることにより製造できる。

本発明の置換スチレンイド誘導体を製造するのに必要な置換スチレンイドは、置換コハク酸またはその誘導体をアンモニアと反応させることによつてイミドにして製造する。この種の置換コハク酸およびそれらの誘導体(例えば無水物、酸ハライド、エステル)は、マレイン酸またはフマル酸またはそれらの誘導体、好ましくはマレイン酸無水物を、約8〜約35個の炭素原子を含有している1個以上のオレフィンと反応させることによつて使用的に製造することができる。





## 特開昭63-501155(8)

Oil) 社から市販されている市販の「Alfol」アルコールがある。Alfol 810 は、主として、8~10 個の炭素原子を持つ直鎖第1級アルコールからなるアルコール含有混合物である。Alfol 810 + アルコールは、GLC (ガス・液クロマトグラフィー) で判明するようには、アルコール基準でほとんどが  $C_{10}$  のアルコールからなる  $C_{10}$  ~  $C_{20}$  の第1級アルコールの混合物である。Alfol 810 + アルコールは、アルコール類として  $C_{10}$  ~  $C_{20}$  の第1級アルコールである。これらの Alfol アルコールは、必要に応じてエステル化反応部に除去させることのできるペラフィン系化合物をかなりの割合 (40 重量%以下) で含有している。

市販アルコール混合物の例としては、他にも Adol 86 があり、これは約 75 重量%の直鎖  $C_{10}$  の第1級アルコールと約 15 重量%の  $C_{12}$  の第1級アルコールと、約 8% の  $C_{14}$  ~  $C_{16}$  アルコールからなるものである。Adol 80 は Ashland Chemical 社から市販されている。

天然物のトリグリセリドから導びかれ、 $C_8$  ~  $C_{12}$  の脂肪酸基に含有する一個脂肪酸アルコールの各種混合物は、Procter & Gamble 社から市販されている。この種の混合物は主として、14、16 または 18 個の炭素原子を持つ脂肪酸アルコールを種々な割合で含有しているものである。例えば、CO-1814 は、18 個の  $C_{18}$  の

アルコール、60% 程度の  $C_{12}$  アルコール、20% 程度の  $C_{14}$  アルコールおよび 6.5% 程度の  $C_{16}$  アルコールを含有する脂肪酸アルコール混合物である。

市販のアルコール混合物には、この他にも、Shell Chemical 社製の製品「Neodol」がある。例えば Neodol 93 は、 $C_{12}$  および  $C_{14}$  アルコールの混合物であり、Neodol 25 は  $C_{12}$  および  $C_{14}$  アルコールの混合物であり、Neodol 45 は、 $C_{14}$  および  $C_{16}$  アルコールの混合物である。

脂肪酸ビツナルツォールも有用であり、この種のものとしては、一般商標名 Vikinol 12 および Vikinol 16 で、Viking Chemical 社から市販されている。Vikinol 12 は、 $C_{12}$  直鎖  $\alpha$ -オレフィン成分から導びかれたものであり、Vikinol 16 は、 $C_{16}$  炭素成分から導びかれたものである。

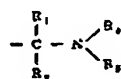
本発明において使用するのに適した分枝鎖一価アルコールの具体例としては、大部分が典型的に式

$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2OH$  に相当する市販のトリゲシルアルコールであつて、オキソ工程から製造され Exxon 社から市販されているもの、オキソ工程から製造されたヘキサデシルアルコール、12-メチルペンタデシルアルコール、6-メチルデシルアルコール、8-メチルデシルアルコール、3,5-ジプロピルデシルアルコール、および

これらの混合物がある。1個以上のメチル基を持つ18~24 個の炭素原子の分枝鎖アルコールがさらに好ましい。

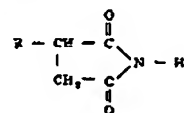
スクレニド (A) : カルボニル化合物 (アルコール) のモル比は、通常 1 : 1 : 1 であるが、反応を完結させるためには、過剰のカルボニル化合物を使用するのが好ましい。(A) : (B) : (C) のモル比は、好ましくは 1 : 1 ~ 1.2 : 1 であり、最も好ましくは 1 : 1 ~ 1.1 : 1 である。

XX 式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は上記の通りである。) で示される本発明の置換スクレニド誘導体は、無量の塩基の存在下に、

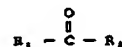
(B) 式



(式中、R は約 8 ~ 約 30 個の炭素原子を持つ、炭化水素-ベースの基である。)

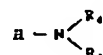
で示される 1 個以上の置換スクレニド；

(D) 式



(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は、各々独立して水素または 8 個以下の炭素原子を持つアルキルシカルである。) で示される 1 個以上のカルボニル化合物；および

(E) 式

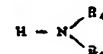


(式中、 $R_4$  および  $R_5$  は各々独立して、水素または約 25 個以下の炭素原子を含有している炭化水素-ベースの基である。)

で示される 1 個以上のアミンとを反応させることにより製造できる。

置換スクレニド、脂肪酸基およびカルボニル化合物は、上記の通りのものである。

本発明において使用するのに適したアミンは、式



(式中、 $R_4$  および  $R_5$  は上記の通りである。)

で示されるものである。

アミンはモノアミンであつても、ポリアミンであつてもよい。



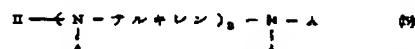
## 特表昭63-501155(◎)

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が炭化水素-ベースの基である場合は好ましくは炭質的に飽和のものである。ここでいう炭質的に飽和のものとは、基中に存在する約10の炭素-炭素間一重結合に対して1以下の炭素-炭素間不飽和結合しか含まないことを意味する。通常、これらは1以下の炭素-炭素間非芳香族不飽和結合を含有するものである。しかしながら、本発明のアミンは、モノおよびポリアミンの両方であつて、炭素、水素、窒素を主として結合によつては、エーテル結合のかたちの環状（以下に説明する。）のみを含有するものである。

炭化水素基であるR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は通常約4〜約20個の炭素原子を含むものである。好ましくは約4〜約18個の炭素原子のアルキル基または約1〜約18個の炭素原子を含む芳香族基である。アミンの具体例としては、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、ジ(n-ブチル)アミン、2-ニテチルヘキシルアミン、ココアミン、ステアリンアミン、ラウリンアミンおよびマレイムアミンがある。これらおよび他のアルキルアミンについての詳細は、「Kirk Othmer Encyclopedia of Technology」第3版、第2巻273〜384頁(1978年)(John Wiley & Sons 編集、ニューヨーク NY)中の特に「低級脂肪族アミン」および「脂肪アミン」という標題の項の中に記載されている。アミンとしてはアロリン、n-ブチルアミン、ベンジルアミン、

ベンゾのトルイルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン等のような芳香族アミンも使用できる。これらのアミンについても上記のKirk Othmer中に、特に109頁の始めの部分に記載されている。

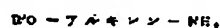
本発明の組成物を製造するのに使用されるアミンは、ポリアミンであつてもよい。このようなアミンは、すべてが1つのタイプ（例えば第1種）のまたは種々のタイプの、1個以上のアミン基を含有しているものである。ポリアミンとしては、脂肪族ポリアミンおよび芳香族ポリアミンのどちらを使用してもよく、例えば、1,3-シクロヘキサンジアミン、種々のジアルキルアミン、ノナレンジアミン、フェニレンジアミン等がある。ポリアミンの代表的な数は、ほとんどの部分が式



〔式中、nは1〜約10（好ましくは2〜8）の整数であり、各々のAは独立して炭素原子または、約80個以下の炭素原子を持つ炭質的にヒドロカルビル基である。但し、2つのA基はともにNで連結して、5〜6員の、12個以下の炭素原子の環を形成していてもよい。Aは好ましくは、炭素原子または約10個以下の炭素原子の脂肪族基であり、上記式中の「アルキレン」は1〜約10個、好ましくは2〜約6個の炭素原

子の低級アルキレン基である。市販されているよく使用されるものは各々のAが水素であり、アルキレンがニテレンまたはプロピレン基であるアルキレンジリアミンである。これらは周知のニテレンおよびプロピレンジリアミンを含むものであり、具体例はエチレンジアミン、トリニテレントリアミン、トリメチル(2-アミノエチル)アミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジ-n-ブチレンジアミン等がある。これらの具体例等にはエチレンジアミンは、その詳細が、Kirk Othmerの「Encyclopedia of Chemical Technology」第3版、第7巻580頁(John Wiley and Sons 編集、ニューヨーク N.Y. 1979年発行)中の「ジアミンおよび高級アミン、脂肪族」の標題の中に記載されており、これらを本発明において参考文献として引用するものとする。

本発明の組成物を製造するのに応用可能なアミンは、1個以上のエーテル基を含有している以外に上記のアミンと同様なニテチルアミンである。このようなニテチルアミンは、式



〔式中、R<sup>1</sup>は20個以下の炭素原子のアルキル基および10個以下の炭素原子を持つアルキレン基である。〕で示されるモノアミンであり得る。好ましいのは、ア

ルキレンが3個の炭素原子を含むもので、R<sup>2</sup>が約4〜約18個の炭素原子を含んでいるものである。この種の化合物は、市販されている。

複素環アミンも、それが第1級または第2級アミン基を含有しているものであれば本発明の組成物の製造に有用である。複素環も不飽和を含有していてもよく、また、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルまたはアラキルといった炭化水素ラジカルで置換されているものであつてもよい。さらに環には、酸素、硫黄またはそれらに結合した炭素原子を持たない他の炭素原子のような他のヘテロ原子を含有しているものであつてもよい。このような環は通常3〜10、好ましくは5〜6の員環を持つものである。このような複素環としては、アジリジン、アゼチジン、アゾリジン、ピリジン、ピロール、ピペリジン、イミダゾール、インドール、ピペラジン、イソインドール、プリン、モルホリン、チアモルホリン、N-アミノアルキルモルホリン、N-アミノアルキルチアモルホリン、アゼピンおよび上記したものとのテトラヒドロ-、ジヒドロ-およびペーヒドロ-誘導体等がある。好ましい複素環アミンは、5-および6-員環の飽和のものであり、特に上記のピペリジン、ピペラジンおよびモルホリンがよい。

スチレンとド(A)：カルボニル化合物(B)：アミン(C)の

## 特許第63-501155 (10)

モル比は、通常1:1:1であるが、反応を促進させるためにはカルボニル化合物を過剰に使用するのが好ましい。(4): (4): (4)のモル比は好ましくは1:1~1.3:1であり、さらに好ましくは1:1~1.1:1である。

カルボニル化合物の使用を含む、本発明の組成物の製造の際の反応工程は、通常縮合が実質的に完了するのに十分な時間行われる。この反応は反応による水のすべてが生じた時点(カルボニル化合物の1モルに対して1モルの水)で完了したものとみなすことができる。

実施例に示しては、蒸留、分餾等といった通常の技術によつて水生成の程度を知ることができる。好ましくは、反応水は、生成された時点で逐次的に除去する。本発明においては、反応は水の理論生成量(カルボニル化合物1モル当り1モルの水)の約90%が通常の方法で除去された時点で完了したものとみなす。反応時間は、約0.5~1.5時間であるが、約1.40℃から反応混合物のいずれかの成分の凝固温度より少し下の温度まで、一般的には約100~200℃では0.5~2.4時間である。いずれの反応成分も好ましい反応温度より低い温度を持つならば反応は過剰下で好都合に行われる。

本発明の反応は、実質的に不活性の無酸素/希釈

媒体の存在下に行うこともできる。この無酸素/希釈媒体は、好ましくは反応の接触を保持することができ、反応温度の調節を容易にする。溶媒/希釈媒体として適するものとしては、ベンゼン、トルエン、アブサ、塩化、ヘキサンといった脂肪族および芳香族炭化水素；ジクロロベンゼン、ヘプタクロライドのような塩素化炭化水素；メタノール、アミルエーテル、n-ブタニールのようなエーテルがある。

本発明の詳細な説明および添付の特許請求の範囲において使用される、縮合/希釈剤等に対して使用される「実質的に不活性」という用語は、その縮合/希釈剤等が意図する用途の範囲内において、本発明の組成物、組成物、化合物の製造、貯蔵、ブレンドおよび/または使用の際、実質上悪影響を与えないように、それが使用される状況下において化学的および物理的変化に対して充分に不活性であることを意味する。例えば、少量の縮合/希釈剤等は、上記したように本発明の製造および使用を妨げることはない。最小限の反応または劣化を受けるにすぎない。言い換えれば、そのような反応および劣化は、技術的には識別できるものの、本発明の通常の技術分野の技術者が、その目的とする本発明の製造および使用に照して妨げとなるほどのものではない。このように本発明において使用される「実質的に不活性」とは、本発明の技術分野の技

術者にとっては容易に理解でき、評価できることである。

本発明の詳細な説明および添付の特許請求の範囲において使用される、「縮合/希釈媒体」という用語は、反応物の各々が独立して溶解するか、実質的な数のものを意味する。本発明における「安定分散性」とは、一定の媒体中に構成物(例えば単一化合物または3種以上の化合物の混合物)をその意図とするように、その化合物が作用することができる程度に分散させることができることを意味するものである。即ち、例えば、組成物が油中の反応により製造される場合、反応物をその油中に、反応率知り目的組成物が生成することができるのに充分な程度に分散させることができれば充分なのである。このように、「縮合/希釈媒体」という用語は、本発明の技術分野の技術者にとって容易に理解でき、慣習的に使用され得るものである。

本発明の組成物は、潤滑剤添加物として使用することもできる。しかし、本発明の組成物は、しばしばその商品価値を低下させてしまう即座物の生成および/または過剰の縮合/希釈媒体を伴うものである。従つて、このような好ましくない副生成物および/または好ましくない過剰の縮合/希釈媒体を、本発明の技術分野で公知の手段、例えば濾過、蒸発(例えばストリップング)等によつて、本発明の組成物から分離して、

より好ましい製品を得ることができる。また例えばその縮合/希釈媒体が、本発明の潤滑剤組成物中に使用するために選した潤滑剤ベースであれば、生成物はこの形成/希釈媒体中に残したままにして、以下に述べるようにして潤滑剤組成物を製造するのに使用できる。

本発明を以下の実施例によつてさらに詳しく説明する。これらの実施例は、言うまでもなく、本発明を偶々創始するものではなく、常法による実施例の変更は本発明の技術分野の技術者にとっては、自明のところである。

実施例中において、記載しない限り、すべての量は重量部に基づくものであり、すべてのパーセントは重量部から導き出されるものである。

**実施例1**

2485部(2535モル)のマレイン酸無水物を入れた124リットルの中、5770部(2535モル)の市販のC<sub>11-19</sub> α-オレフィン留分(C<sub>11</sub>が10、C<sub>12</sub>が20、C<sub>13</sub>が20、C<sub>14</sub>が20、C<sub>15</sub>が14モルとしてC<sub>15</sub>が1モルの炭素組成を持つもの)を酸性アルミナを充填した12インチカラムを通して導入した。混合物を216℃まで加熱してから、窒素スプレーしながら(62標準立方フィート/時間)この温度で7時間保持した。次に温度を冷却した。さらに、この混合物を200~212℃まで加熱してから

## 特表昭63-501155(11)

ら、この温度で7時間保つた後、室温まで冷却した。反応用ベンゼン1500部を加えてから、混合物を1時間攪拌した。混合物を濾過土で濾過した。混合物を100℃で0.7mmHgの真空下にストリップビングし、室温まで冷却した。混合物を濾過土で濾過土を使用して濾過した。濾過土が目的生成物である。

## 実施例2

実施例1で得られた $C_{12-14}$ 置換コハク酸無水物の2688部(8モル)を反応槽に入れ、これを100℃まで加熱した。ガス状アンモニアの232部(148モル)を2時間かけて反応槽にゆつくりとバブルさせる。反応混合物の温度は280℃まで上昇した。アンモニア添加の間、反応槽より低じに水は連続的に除去した。反応混合物を180℃で1.5mmHgの真空下にストリップビングした。残分はフェノールフタレインに対する濃度が80で、4.81%の重量を含有する $C_{12-14}$ 置換スクラニミドであつた。

## 実施例3

1364部(4モル)の、実施例1の $C_{12-14}$ 置換コハク酸無水物、240部(4モル)の炭酸および200部のキシレンの混合物を、濾過するまで加熱し、反応水を冷却装置によつて除去した。揮発性物質を160℃で2.2mmHgの真空下に除去した。反応混合物を濾過助剤物質を逐して濾過し、フェノールフタレインに

であつた。

## 実施例4

948部(6モル)のShell社商標の $C_8-C_{11}$ 第1級アルコールであるNocdol 91(重量分布が、 $\beta$ - $\gamma$ - $C_8$ が20%、 $C_9$ が40%、 $C_{10}$ が40%のアルコール)、1390部(6モル)の、実施例2の $C_{12-14}$ 置換スクラニミド、180部(6モル)のベタホルムアルデヒドと48部(0.6モル)の30%の水酸化ナトリウム水溶液の混合物を、装置によつて水を除去するために2立方フィート/時間で混合物に真空流を通過させながら、130℃~160℃で8時間加熱した。濾過液の632部(0.6モル)を、水酸化ナトリウム溶液と中和するために酸下添加し、反応混合物を180℃でストリップビングした。反応混合物を、濾過助剤物質を通して濾過すると、209%の重量含有率で、フェノールフタレインに対する濃度が33の目的生成物が得られた。

## 実施例5

1218部(5モル)の、実施例3の $C_{12-14}$ 置換スクラニミド、150部(5モル)のベタホルムアルデヒドおよび706部(5モル)の、実施例4に記載したNocdol 91の混合物に40部(0.5モル)の、50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応混合物をつくつた。反応混合物を、160℃まで加熱し、この間、反

する濃度が62.5の目的とする $C_{12-14}$ スクラニミドを得た。

## 実施例4

反応槽に、198部(202モル)のマレイン酸無水物と、500部(136モル)のエチル社から市販されている $C_{12-14}$ オレフィン(これは、 $C_{12}$ が10%、 $C_{13}$ が45%、 $C_{14}$ が35%、 $C_{15}$ が15%からなるものであつて、他に實質的に置換の1、1-ジ置換および1,3-ジ置換の $\alpha$ -オレフィンからなる。)を入れた。この反応混合物を200℃まで加熱し、200~220℃で10時間保つた。反応槽の加熱物質を200℃で0.5mmHgまでの真空度をを行うことによつて除去した。反応混合物を濾過すると、濃度が290の目的とする $C_{12-14}$ 置換コハク酸無水物が得られた。

## 実施例5

5624部(12モル)の、実施例4の $C_{12-14}$ 置換コハク酸無水物を反応槽に入れ、180℃まで加熱した。ガス状アンモニアの267部(357モル)を、反応槽に0.75時間かけてゆつくりとバブルさせるとこの間に反応混合物の温度は240℃まで上昇した。アンモニア添加の間、反応水を連続的に除去し、反応混合物を190℃までストリップビングした。残分は、フェノールフタレインに対する濃度が99であり、重量含有率が201%である、 $C_{12-14}$ 置換スクラニミド

反応水を除去するために反応混合物に真空流を通過した。反応混合物を、濾過助剤物質を通して濾過することにより、203%の重量含有率で、フェノールフタレインに対する濃度が24の、目的生成物を得た。

## 実施例5

1353部(3モル)の、実施例5の $C_{12-14}$ 置換スクラニミド、24部(0.3モル)の、50%の水酸化ナトリウム水溶液、90部(30モル)のベタホルムアルデヒドおよび200部のキシレンからなる混合物を140℃まで加熱し、この間、揮発性物質を連続的に除去するため、この混合物に2立方フィート/時間の真空流を通過した。反応混合物からキシレンをストリップビングにより除去した。内容物を濾材を通して濾過し、目的生成物を得た。

## 実施例6

実施例5の生成物の488部(1モル)に、13部(1モル)のジニタルアミンを酸下添加することによつて反応混合物を製造した。この反応混合物を180℃でストリップビングしてから、濾過助剤物質を通して濾過し、234%の重量含有率で、フェノールフタレインに対する濃度が59の目的生成物を得た。

## 実施例7

482部(1モル)の実施例5の生成物と390部(1モル)のArmeen 2C(式 $(C_{12}H_{21})_2NH$ を有するAronok

特表昭63-501155 (12)

社から提供されているクロロアミン]の混合物を、  
100℃に加熱した。結果を、この混合物に1立方フ  
イート/時間を通して、反応混合物を濾過助剤物質を  
通して濾過し、332gの塩素含有率で、フェノールフ  
タレインに対する酸価が23の目的生成物を得た。

#### 実施例11

462部(3モル)の実施例8の生成物と、400  
部(1モル)のArmoen 2HT (Arma社製の二水素化  
アロリアンで $(C_{10}H_{17})_2NH$ の式を持つもの)との混  
合物を、150℃で5時間加熱した。結果を、この混合  
物に1立方フイート/時間を通して、反応混合物を濾過  
助剤物質を通して濾過し、279gの塩素含有率で、  
フェノールフタレインに対する酸価が16の目的生成  
物を得た。

#### 実施例12

90℃に加熱した1289部(0.1モル)のソア  
ール酸と、70部のキシレンとの混合物に、24部(0.08モル)の50%水酸化ナトリウム水溶液と330  
部(0.2モル)の実施例6の生成物を添加し、反応混  
合物をつくった。反応混合物を蒸発するまで加熱し、1  
時間保つてから、190℃でストリッピングした。反  
応混合物を濾過助剤物質を通して濾過し、353gの  
塩素含有率で、フェノールフタレインに対する酸価が  
19の目的生成物を得た。

50%水酸化ナトリウム水溶液および33部(1.1モ  
ル)のベタホルムアルデヒドの混合物を窒素雰囲気  
に160℃まで加熱し、水を共沸蒸留によって除去し  
た。残留揮発性物質を真空蒸留によって除去した。反  
応混合物を濾過助剤物質を通して濾過し、283gの  
塩素含有率で、フェノールフタレインに対する酸価が  
22の目的生成物を得た。

#### 実施例13

286部(2モル)の、実施例6の $C_{10-12}$ 置換ス  
タジニド、860部のキシレンおよび112部(1モ  
ル)の粉末化水酸化ナトリウムの混合物を蒸発するまで  
加熱し、共沸蒸留によって水を除去した。次に反応混  
合物を150℃で、300mmHgの真空下にストリッピン  
グした。残留物は、223gの塩素含有率と576  
gのナトリウム含有率を持ち、プロモフェノールブルー  
に対する塩基価が75の生成物を含有する目的の納め  
であった。

#### 実施例14

222部(0.5モル)の、実施例5の $C_{10-12}$ 置換ス  
タジニド、100部のキシレン、20部の水酸化ナ  
トリウム(0.6モル)および24部の苛性碱の混合物  
を、蒸発するまで加熱し、水を共沸蒸留によって除去し  
た。キシレンをストリッピングし、反応混合物を濾過  
助剤物質を通して濾過し、373gのナトリウム含有

#### 実施例15

443部(1モル)の、実施例5の $C_{10-12}$ 置換ス  
タジニド、117部のキシレン、20部(0.1モル)の  
ベタホルムアルデヒドおよび8部(0.1モル)の50  
%の水酸化ナトリウム水溶液の混合物を蒸発するまで  
加熱し、1時間保つた。フェノールアミンの106  
部(1モル)を2時間かけて添加した。次に反応混合  
物を蒸発するまで加熱し、水を共沸蒸留で除去した。  
反応混合物を濾過助剤物質を通して濾過すると、20  
gのキシレンを含有し、462gの塩素含有率で、フェ  
ノールフタレインに対する酸価が21の目的生成物  
を得た。

#### 実施例16

1329部(3モル)の、実施例5の $C_{10-12}$ 置換ス  
タジニド、522部(3モル)のホルネー、80  
部(1モル)のホルムアルデヒドおよび24部(0.3  
モル)の50%水酸化ナトリウム水溶液からなる混合  
物を、水を除去しながら110~140℃で5時間加  
熱してから、90℃まで冷却し、次に濾過助剤物質を  
通して濾過し、882gの塩素含有率の目的生成物  
を得た。

#### 実施例17

202部(2モル)の、実施例6の $C_{10-12}$ 置換ス  
タジニド、106部のキシレン、8部(0.1モル)の

ホド、プロモフェノールブルーに対する塩基価が75  
の目的生成物を得られた。

#### 実施例18

反応前に、204部(4モル)の8-メトキシエ  
ノールを入れ、120℃まで加熱した。マグネシウム  
金属を各回の投入分を、次の投入分を入れる前に反応  
させるという方法で5回に分けて投入した。全体とし  
て24部(1モル)のマグネシウムをこのようにして  
加えた。886部(2モル)の、実施例6の $C_{10-12}$ 置  
換スタジニドの混合物を、140℃で400部のキ  
シレンで希釈した。140℃の温度で50時間保つて  
から、揮発性物質を15mmHgまで真空蒸留して除去し  
た。反応混合物を濾過助剤物質を通して濾過し、目的  
生成物を得た。

#### 実施例19

反応前に、463部(47.8当量)のマレイン酸無  
水物と1000部(59.5当量)のガリプロビレンテ  
トラマーを入れた。この反応混合物を162℃まで加  
熱し、この温度で9時間保つた。未反応の出発物質を  
190℃で1.0mmHg下に真空蒸留することによって除  
去した。反応混合物を濾過して、フェノールフタレ  
インに対する酸価が420の、目的とするガリプロビ  
レンテトラマー置換無水ロヘン酸を得た。

#### 実施例20

230部(8モル)の、実施例10のポリプロピレンテトラマー置換ロハド炭水化合物を反応器に入れ、120℃まで加熱した。136部(8モル)のガス状アンモニアを2.5時間かけて装置下にゆつくりとバブルさせると、この間に反応混合物の密度は1.55g/cm<sup>3</sup>まで上昇した。反応水はアンモニア飽和の過剰的に除去した。反応混合物を、揮発助剤物質を通して揮発し、230部の窒素含有率の、フェノールフタレインに対する酸価が4.4の、ポリプロピレンテトラマー置換メタノイドを得た。

#### 実施例21

442.5部(1.5モル)の実施例20のポリプロピレンテトラマー置換メタノイド、84部(1.5モル)の水酸化カリウムおよび250部のトルエンの混合物を3時間置換加熱し、水は共沸蒸留により除去した。反応混合物を90℃で冷却し、102部(0.15モル)の塩化亜鉛を加え、温度を室温するまで上げ、7時間保った。90℃で希釈油の136部を加え、揮発助剤物質を120℃80~40mmHg真空下にストリップした。反応混合物を揮発助剤物質を通して揮発し、22部の窒素含有率および24部の置換含有率の目的生成物を得た。

#### 実施例22

125部(0.3モル)の、実施例5のC<sub>18-24</sub>メタノ

上述したように、本発明の組成物は、潤滑剤用の添加剤としても有用であり、これらは主に摩擦改良剤および/または付着物軟化剤として作用する。本発明の組成物は、突然および急激潤滑油およびこれらの混合物を含む潤滑油の種々の油をベースとする、種々の潤滑剤に使用することができる。このような潤滑剤には、自動車およびトラクタエンジン、2-サイクルエンジン、航空用ピストンエンジン、船舶用および鉄道用ディーゼルエンジンを含むスーパー-点火および圧縮-点火内燃機関用のクランクケース潤滑剤がある。これらの組成物は、ガソリンエンジン、固定動力エンジンおよびタービン等にも使用できる。自動車トランスミッション油、トランスアクスル潤滑剤、ギア潤滑剤、食糧工作用潤滑剤、作動油および他の潤滑油およびグリース組成物についても、その中に本発明の組成物を導入すると有利である。

又他には、船舶油、植物油(例えばヒマシ油、ラード油)置換石油および水素化精製、精製-処置または酸-処置したパラフィン、ナフテン、および混合パラフィン-ナフテンタイプの重質潤滑油がある。石炭またはシニールから導かれた潤滑結度の油もベース油として使用できる。

合成潤滑油には、ポリマー化およびインターポリマー化オレフィンのような炭化水素油およびハロ-置換

#### 特表昭63-501155 (13)

メチドと106部(0.3モル)の水酸化カリウムベレツトの混合物を置換するまで加熱し、水は蒸留により除去した。100部のトルエンを加えて、40部のトルエンを含有する目的生成物を得た。

#### 実施例23

152部(0.3モル)の実施例22の生成物、200部のトルエンおよび30部(0.16モル)の酢酸銅1水和物の混合物を置換するまで加熱し、この間、速度を0.5立方フィート/時間で反応物に通し、水を共沸蒸留により除去した。反応混合物を揮発助剤物質を通して揮発した。263部の希釈油をこの溶液に加え、温度を120℃、15mmHgでストリップし、0.9部の窒素含有率、1.9部の置換含有率、プロモフェノールブルーに対する酸価が37.9で、フェノールフタレインに対する酸価が12.6の目的生成物を得た。

#### 実施例24

620部(1.5モル)の、実施例5のC<sub>18-24</sub>置換メタノイド、500部のケレンおよび875部の希釈油からなる混合物を、80℃まで加熱し、50部の水および50部(0.75モル)の水酸化カルシウムを加えた。反応混合物を180℃で15mmHg真空下にストリップした。反応混合物を、揮発助剤物質を通して揮発し、1.96部のカルシウム含有率および1.58部の窒素含有率の目的生成物を得た。

炭化水素油(例えば、ポリブタレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレンポリマー、塩素化ポリブタレン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクタン)、ポリ(1-デセン)]; アルキルベンゼン、(例えば、ジシルベンゼン、テトラシルベンゼン、ジ(2-ニチルヘキシル)ベンゼン); ポリアロール(例えば、ジブチル、タープエニル、アルキル化ポリフェノール); およびアルキル化ジブチルエーテル、アルキル化ジフェニルエーテルおよびこれらの誘導体、類似物、同族体が含まれる。

公知の他の合成潤滑油としては、アルキルオキシドポリマーおよびインターポリマー、さらに末端ヒドロキシル基を、エステル化およびニタール化することによって変性されたそれらの誘導体がある。これらの具体例としては、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合によって製造されたポリオキシアルキレンポリマー、これらのポリオキシアルキレンポリマーのアルキルおよびアリールエーテル(例えば、平均分子量1000のメチル-ポリイソプロピレンジグリコールエーテル、分子量500~1000のポリ-エチレンジグリコールのジフェニルエーテル、分子量1000~1500のポリプロピレンジグリコールのジフェニルエーテル); およびこれらのモノ-およびポリカルボキシルエニル、例えば、酢酸エステル、混合C<sub>12-18</sub>脂肪族エ

## 特表昭63-501155 (14)

エステルおよびテトラニテレングリコールの $C_{12}$ オキソ酸ジエステルがある。

合成樹脂添加剤として適切なものとしては他にも、ジカルボン酸（例えばフタル酸、コハク酸、アセチルコハク酸、アセチルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノレン酸二量体、マロン酸、アセチルマロン酸、アセチルマロン酸）の種々のアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジニテレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール）とのエステルからなるものである。このようなニステルの具体例としては、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ(2-ヘキシル)、セバシン酸ジブチル、アゼライン酸ジブチル、アゼライン酸ジブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジブチル、セバシン酸ジニコシル、リノレン酸二量体の2-エチルヘキシルジニステルおよびセバシン酸の2-エチルヘキシルジニステルおよび2-エチルヘキシルジニステルの反応によつて生成された鎖状エステル等がある。

合成剤として有用なエステルは、 $C_6 \sim C_{12}$ モノカルボン酸および、ネオペンチルグリコール、トリメチロ

ールプロパン、ペンタニリスリトール、ジペンタニリスリトールおよびトリペンタニリスリトール等のようなポリオールおよびポリオールエーテルから製造されたものも含まれる。

合成樹脂添加剤として有用なものには、他にもポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシル、またはポリアリールオキシジシロキサン鎖およびシリケート鎖のようなシリコーン-ベースの他がある。これらには例えば、テトラエチルシリケート、テトラソプロピルシリケート、シトラ-(2-エチルヘキシル)シリケート、シトラ-(1-メチル-2-エチルヘキシル)シリケート、シトラ-(D-第3-ブチルフェニル)シリケート、ヘキサ-(1-ノルボルネン-2-ペンタキシル)シロキサン、ポリ(メチル)シロキサンおよびポリ(メチルフェニル)シロキサンがある。他の合成樹脂添加剤としてはリン-含有物の鎖状エステル（例えば、トリクレジルホスファート、トリオクタールホスファート、デシルホスホン酸のジエチルエステル）およびポリマー状テトラヒドロフタリンがある。

無機質、有機および無機質、無機質の両方の中に使用することができる。無機質は、何ら無機質なしの天然または合成原料から製造得られるものである。例えば、レトルト操作から直接得られたシリコーン油、蒸留から直接得られた石油またはエステル工法から得

られ、さらに処理することなしに使用されるニステル油が本発明の組成物である。精製油は、1種以上の特性を改良するためにさらに1段階以上の精製工程で処理されている以外、無機質と無機質である。無機質、精製油、酸または塩基抽出、濃縮およびパーコレーションといったような多くの精製技術が本発明の精製分野において公知である。再精製油は、既に使用する精製油に精製油を付与するために行うのと同様な精製技術を行うことによつて得られるものである。このような再精製油は再生油としても知られており多くの場合精製された精製油および精製油を除去するための技術によつてさらに濃縮処理される。

本発明の組成物は、通常、単独使用および/または付着物に付着性を示すのに充分な量の本発明の組成物を含有しているものである。使用される量は、通常、潤滑剤組成物の全重量の、約0.5〜約20重量%、好ましくは約1〜約10重量%である。この量は溶液/分散液媒体を除いたものである。極端に苛酷な条件下において使用される潤滑剤組成物、例えば船舶用ディーゼルエンジン潤滑剤組成物中には、本発明の組成物を、潤滑剤組成物の全重量の30重量%程度までまたはそれ以上の量で存在させる場合もある。

本発明の詳細な説明および特許請求の範囲において使用される「組成分量」という用語は、その組成物が、

特定物質の組成分量を含有するとする場合、その量は、組成物の50重量%未満であることを意味する。

本発明の詳細な説明および特許請求の範囲において使用される「組成分量」という用語は、組成物が特定物質の「組成分量」を含有する場合、その量が組成物の50重量%以上であることを意味する。

本発明は他の添加剤の本発明の組成物との組み合わせの使用にも関するものである。このような添加剤には例えば灰分、生成または灰分タイプの洗浄剤および分散剤、腐食および酸化防止剤、流動点降下剤、粘度指数改良剤、防錆剤、着色安定性および防燃剤等がある。

灰分-生成防止剤としては、スルホン酸/カルボン酸またはオレフィンポリマー（例えば分子量1000のポリイソブテン）と、三塩化リン、七塩化リン、五塩化リン、三塩化リンとタオリ、白リンとヘロゲン化炭素、またはホスホロクロライドといったようなリン化合物で処理することによつて製造されるもののような、1個以上の塩素原子-リン結合によつて特徴付けられる有機リン酸のアルカリまたはアルカリ土類金属の塩溶液中に溶けおよび溶解性がある。このような塩の塩として最も好んで用いられているものは、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムの塩である。

「塩素性塩」という用語は、全般的に、有機塩と

## 特表昭63-501155 (15)

も化学量論的の多量で存在する場合の金属塩を示すために使用する。塩基性塩を製造するための使用法は酸の酸塩基反応、金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、硫化物といった金属中和剤の化学量論量と、約50℃以上の温度で加熱してから、得られたものを通過する方法である。金属の大過剰の導入を防ぐために中和工程に「促進剤」を使用することも公知である。この促進剤として有用な化合物の例としては、フェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、硫代アルキルフェノール、およびホルムアルデヒドとフェノール系物質の縮合生成物のようなフェノール系物質；ノナール、3-プロペノール、オクタアルコール、セコソルブ、カルビトール、エチレングリコール、メタアルキルアルコール、およびシクロヘキシルアルコールのようなアルコール；アミン、フェニレンジアミン、フェノチアミン、フェニル-ナフチルアミンおよびダズルアミンのようなアミンがある。塩基性を促進するための特に有効な方法は、酸を、過剰量の塩基性アルカリ土類金属中和剤および1種以上のアルコール促進剤と混合し、この混合物を0~200℃といった昇温でカルボネート化することからなる。

無灰炭素および分散剤はその成分によつてはそれが燃焼時に酸化水素または亜酸化リンといったよう

な非揮発性物質を生成する場合もあるが、通常金属を含まないので、燃焼時に金属含有成分を産しないものと言う。

種々のタイプのものが公知であり、本発明の適用用途範囲にはどれでも使用できる。以下分散剤について説明する。

(i) 約34個以上、好ましくは約54個以上の炭素原子を含有するカルボン酸（またはこれらの誘導体）の、アミンのような窒素含有化合物、フェノールおよびアルコールのような有機ヒドロキシル化合物および/または塩基性無機物質との反応生成物。これらの「カルボキシル系分散剤」の具体例は米国特許第4304520号および下記のものを含有する米国特許中に記載されている。

3162603	3351552	3541012
3184474	3361082	3548678
3215707	3392141	3542680
3219866	3415750	3542037
3271310	3433744	3674101
3272746	3444170	3674742
3281357	3446048	3620904
3308908	3448040	3632510
3311588	3461033	3632511
3314177	3454007	3697428

3340281	3467048	3725441
3341042	3501405	Re 24433
3342493	3522307	

(ii) 比較的分子量の脂肪族または脂環族ハライドと、アミン、好ましくはポリアルギレンジアミンとの反応生成物。これらは「アミン系分散剤」と呼ばれるものであり、例えば以下の米国特許中に記載されている。

3275554	3434555
3435757	3560804

(iii) アルキル基が約30個以上の炭素原子を含有しているアルキルフェノールの、アルデヒド（特にホルムアルデヒド）およびアミン（特にポリアルギレンジアミン）との反応生成物。これらは「マンニヒ分散剤」と呼ばれるものである。このようなものは、例えば以下の米国特許中に記載されている。

3452112	3442808	3591590
3582442	3448047	3600272
3684500	3454407	3634615
3934003	3462661	3642220
3106318	3461172	3697374
3236770	3494520	3728277
3356270	3630633	3725400
3368972	3533743	3720662

3410247	3580623	3680569
---------	---------	---------

(iv) カルボキシル系、アミン系またはマンニヒ分散剤を炭素、チオ炭素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素-置換シクロヘキサン、エトリル、エポキシド、硫黄化合物、リン化合物等のような無機で炭素することによって得られた生成物。この種のものの具体例は以下の米国特許中に記載されている。

3035003	3087936	3280107
3216926	3254025	3250185
3272530	3280234	3281428
3282055	3312419	3308369
3367043	3374111	3462102
3442008	3456031	3466822
3492520	3502677	3512093
3532943	3532033	3572010
3572480	3591596	3600272
3632442	3642220	3642659
3652636	3692574	3702757
3702530	3704308	3704422

(v) デズルメタリレート、ビュルデズルエーテルおよび高分子量オレフィンのような油可溶性モノマーと、例えばアミノアルキルトリレートまたはアクリルアミドのような反応性基およびポリ（オキシエ

特表昭63-501155 (16)

チレン) 炭素アクリレートを含むモノマーと  
のインターポリマー。これらは「ポリマー分散剤」と  
呼ばれるもので、それらの具体例は以下の米国特許に  
記載されている。

5542666      5468250      5512565  
5569720      5681849      5702300

上記の特許は、その中に記載されている無炭分級別  
に関して、本発明において参考文献として引用するも  
のとする。

酸化剤および腐食-および酸化-防止剤として  
は、過酸化水素のような過酸化物質炭化水素；  
ベンジル、ジスルフィド、ビス(クロロベンジル)ジ  
スルフィド、ジブチルジスルフィド、オレイン酸  
の酸化メチルエステル、酸化アルキルフェニール、炭  
化ジペンテンおよび炭化ナフテンのような有機スル  
フィドおよびジスルフィド；リン酸化炭化水素、例え  
ば、酸化リンのテレピンまたはオレイン酸メチルとの  
反応生成物、ジブチルホスフィート、ジヘプタールホ  
スフィート、ジシクロヘキシルホスフィート、ペンタ  
ルホスフィート、ジペンタールホスフィート、トリデ  
シルホスフィート、ジステアールホスフィート、ジノ  
ナールホスフィート、ジペンタールホスフィート、オ  
レイルイ  
ーペンタールホスフィート、ポリプロピレン(分  
子量500)-置換アモルホスフィート、ジイソ

ブチル置換アモルホスフィートのような三炭化水素  
ホスフィート；チオカルバミン酸金属塩例えばジブ  
チルジチオカルバミン酸亜鉛、ヘプタールホスフィ  
オカルバミン酸バリウム；ホスホロジチオ酸亜鉛、炭  
酸塩、例えばジシクロヘキシルホスホロジチオ酸亜  
鉛、ジブチルホスホロジチオ酸亜鉛、ジ(ヘプタール  
ホスホロ)-ホスホロジチオ酸バリウム、ジノナールホ  
スホロジチオ酸バリウムおよび五炭化リンの、イソ  
プロピルアルコールとローヘキシルアルコールの等モ  
ル混合物との反応により得られたホスホロジチオ酸の  
塩がある。

本発明の組成物は、腐蝕剤に直接添加することお  
ける。しかしながら、好ましくはこれらは實質的に不  
燃性の、通常炭状の有機希釈剤、例えば炭粉、ナフ  
タ、ペンゼン、トルエンまたはキシレンで希釈して、添加  
剤コンセントレートとすることもできる。このような  
コンセントレートは通常10〜90重量部の本発明の  
組成物を含有しており、さらに上記のまたは公知の他  
の添加剤の1種以上を含有してもよい。

本発明の燃料組成物は、例えば、ASTM D-439-73  
により規定されているようなガソリンおよびASTM D-396  
により規定されたようなディーゼル燃  
料または燃料油のような、常態で炭状の燃料であつて  
一般的に炭化水素系燃料原料を主成分として含有

するものである。トーマソソ、アルファアルファ、シ  
ニールおよび石炭のような植物または動物資源から導  
びかれた炭状燃料と同様に、アルコール、エーテル、  
有機炭素化合物等(例えば、メタノール、エタノール、  
ジエタールエーテル、ノナールエーテル、メトロメ  
タン)のような炭化水素系物質からなる常態で炭状  
の燃料も、本発明の組成物に含まれるものである。1種  
以上の炭化水素系燃料と1種以上の炭化水素系燃料  
の混合物からなる常態で炭状の燃料であつてもよい。  
このような混合物の例としては、ガソリンとエタノ  
ールの組み合わせ、ディーゼル燃料とエタノールの組み合わせ等  
がある。特に好ましいのは、ガソリンであつて、即ち  
10多重量部で約50℃のASTM規格から、90多重  
量部で約205℃のASTM規格までの炭化水素混合物  
がよい。

一般にこれらの燃料組成物は、腐蝕性および/ま  
たは付着物炭化特性を燃料に与えるのに充分な量の  
本発明の組成物を含有しており、この量は通常約0.001  
〜約1% (最新組成物の重量基準による)であり、好  
ましくは0.001〜1.0%である。

本発明の燃料組成物は、本発明の組成物に加えて  
本発明の分野で周知の他の添加剤を含有していてもよ  
い。このような添加剤にはテトラアルキル鉛化合物の  
ようなアンチノック剤、ヘローアルケン(例えば、エ

チレンジクロライドおよびエチレンジブロマイド)の  
ような触媒添加剤、トリアリールホスファートのよう  
な付着防止剤または酸性剤、染料、セソシン改良剤、  
3、5-ジニトロ-4-ブチルメチルフェニールのよう  
な補助酸化防止剤、アルキル化セソシンおよび無水物の  
ようなさび防止剤、防腐剤、ガム防止剤、金属不活性  
化剤、乳化剤、上部シリコーン潤滑剤、凍結防止剤  
等がある。

本発明のある好ましい燃料組成物においては、上記  
組成物はガソリン中で無炭分級別と混合される。この  
ような無炭分級別は好ましくはモノ-またはポリオ  
ールとアレル部分中に30個以上の炭素原子を含有して  
いる高分子量モノ-またはポリカルボン酸アクリル化  
剤とのエステルである。このようなエステルは、本発  
明の技術分野では周知である。これらについてはフラ  
ンス特許第1394445号、英特許第951659  
号および同第1055337号および米特許第  
2255108号、同第2511558号、同第  
2331776号、同第2344354号、同第  
2522179号、同第2572450号、同第  
2542680号、同第2351022号、同第  
2632248号、同第2697128号、同第  
2705522号および英特許明細書第1304929  
号を参照するとよい。本発明ではこれらの特許の特



## 特許第83-501155(17)

適当なエステルおよびそれらの製造法に関する記載を引用するものとする。本発明の組成物の上記無灰分酸類に対する重量比は約0.1〜約1.00、好ましくは1部の無灰分酸類に対して約1〜約10部の組成物である。本発明の他の具体例においては、本発明の添加剤は、置換フェノール、アルデヒド、ポリアミンおよび置換ピリジンから製造されたマニファに結合生成物と組み合わせる。このような結合生成物は、米国特許第8640559号、同第8558743号、同第803033号、同第704304号および同第8124877号中に記載されている。

本発明の組成物はこれと直接燃料に加えて本発明の燃料組成物にしてもよく、または、これを実質的に不活性の、常態で気状の有機溶媒／希釈剤、例えば無色、無臭または上記したような常態で気状の燃料で希釈して、蒸気圧コンセントレートをつくり、これを上記した本発明の燃料組成物をつくるのに充分な量で燃料に添加してもよい。このようなコンセントレートは通常10〜90wt%の本発明の組成物を含有しており、さらに上記したような慣用の添加剤を含有してもよく特に上記した割合で上記の無灰分酸類を含有することもある。コンセントレートの残りの部分は、溶媒／希釈剤である。

本発明の潤滑剤燃料および添加剤コンセントレート

表 1-1

重量部

成 分	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
燃 油	92.87	92.81	92.87	92.87	92.87	92.81	92.85	86.66	86.66	86.66	86.60	86.70	86.10
マリン・ステレンコポリマーの アルコールおよび置換ピリ ジンの反応生成物								.184	.124	.124	.18	.12	.128
水酸化ステレン-イソブレン 非-分散剤的酸生成物								8.91	8.93	8.93	8.87	8.91	8.84
ポリブタールコハク酸塩本塩 ユアレンポリアミン反応生成 物	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.97	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.70
ステレン-アルコールモノ コポリマー	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.75						
イソオクタール-オクタノール オキシ酸塩	.78	.78	.78	.78	.78	.78	.81						
ノナール-オクタノール オキシ酸塩	.67	.67	.67	.67	.67	.67	.684						
配合されたイソブタールおよび 置換ピリジン-オクタノール オキシ酸塩								.48	.48	.48	.48	.48	.48
配合されたイソブタールおよび 置換ピリジン-オクタノール オキシ酸塩								.55	.55	.55	.55	.55	.54

物表圖 63-501155 (18)

[illegible]

本局員の組織物で磨粉化されたエンジンの燃料消費量は、公知の潤滑剤により潤滑化されたエンジンのそれよりもかなり低い。このことは、Motorized Engine Friction Horsepower Test (作動エンジン摩擦馬力テスト) によつて示すことができ、このテストにおいては、エンジンを一定温度で動力計で駆動させ、エンジンの rpm とトルクとを、名々ヴァツタルダニョメーターおよび慣性ダイヤルマノメーターで測定する。これらの値から計算された摩擦馬力は、大まかには消費された燃料に比例するので、燃料の経済性の改善につれて減少する。

[illegible]

特表昭63-501155 (18)

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

PCT/US 63/02307 (2A 15004)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as contained in the European Patent Office EPO file as of 05/02/81.

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patents (family members)	Publication date
EP-A- 0074139	16/01/83	JP-A- 58078097	12/08/83
		CA-A- 1188480	11/08/83
		US-A- 4581035	08/08/84
EP-A- 0026307	10/12/80	JP-A- 56024958	16/02/81
		CA-A- 1129740	18/02/81
DE-A- 4325487	20/04/82	None	
GB-A- 1575467	24/09/80	None	
GB-A- 1054280		DE-A- 6 1870998	02/01/70
		US-B- 35433	
		FR-A- 1672401	
		US-A- 3162503	
US-A- 1089082		None	

For more details about this annex:  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

## 第1頁の続き

③Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C 10 M 159/18		2115-4H
159/20		
# C 10 N 10:02		8217-4H
18:04		
38:08		
48:00		B-8217-4H